日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 9月19日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-272554

[ST. 10/C]:

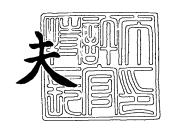
[P2002-272554]

出 願 人
Applicant(s):

豊田合成株式会社

2003年 8月 6日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



特許願

【整理番号】

02P00283

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合

成株式会社内

【氏名】

瀧 哲也

【特許出願人】

【識別番号】

000241463

【氏名又は名称】

豊田合成株式会社

【代表者】

松浦 剛

【電話番号】

0587-34-3305

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

043096

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

明細書

【発明の名称】

p型III族窒化物系化合物半導体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型不純物を添加した第1のIII族窒化物系化合物半導層の 形成工程と、不純物無添加の、若しくはn型不純物を添加した若しくはn型不純 物及びp型不純物を添加した第2のIII族窒化物系化合物半導層の形成工程を有 し、第2のIII族窒化物系化合物半導層の形成工程の後又は第2のIII族窒化物系 化合物半導層の形成工程に重ねて低抵抗化処理工程を有することを特徴とするp 型III族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記低抵抗化処理工程の後又は前記低抵抗化処理工程に重ねて第2のIII族窒化物系化合物半導体層を除去する工程を有することを特徴とする請求項1に記載のp型III族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記第2のIII族窒化物系化合物半導体層の膜厚は1 n m以上100 n m以下であることを特徴とする請求項1及び請求項2に記載のp型II I族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記第2のIII族窒化物系化合物半導体層のn型不純物及びp型不純物の添加量は、前記第1のIII族窒化物系化合物半導層のp型不純物の添加量よりも少ないことを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のp型III族窒化物系化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【産業上の利用分野】

本発明は、紫外領域から赤色の発光ダイオード、レーザダイオード等の光デバイスや高温デバイス等の電子デバイスに使用されるIII族窒化物系化合物半導体に関し、特に低抵抗のp型III族窒化物系化合物半導体の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

一般に有機金属気相成長法(MOVPE法)で作製したIII族窒化物系化合物 半導体においては、p型不純物を添加しただけでは同じIII-v族化合物半導体 である燐化ガリウム(GaP)や砒化ガリウム(GaAs)系半導体のように低抵抗のp型半導体結晶を得ることができない。それは、例えば、p型不純物であるMg(マグネシウム)がIII族窒化物系化合物半導体結晶内で、アクセプタとして本来機能しうるIII族元素と置き換わった位置に入ったとしても、原料ガス(例えば、TMG(トリメチルガリウム)又は、アンモニア)に含まれ結晶成長時に分離した水素と結合することにより、Mgがアクセプタとして機能する活性化を妨げていることが原因と考えられている(例えば、非特許文献1を参照)。

[0003]

そのため、III族窒化物系化合物半導体においては、低抵抗のp型結晶を得るために、p型不純物を添加した後に電子線を照射する等の熱処理を行うことで2~ 10Ω ・cmの抵抗率(ホールキャリア濃度においては、 $1\sim2\times10^{17}$ /cm³程度)を得ている。この熱処理による低抵抗率化については、p型不純物であるMgと結合している水素が熱により切り離され、結晶内から脱離するという考え方が報告されている(例えば、非特許文献 2、特許文献 1、特許文献 2を参照)。

【非特許文献1】 J p n. J. A p p l. P h y s. v o l. 3 l (1 9 9 2) p p. 1 2 5 8 - 1 2 6 6

【非特許文献2】応用物理、第60巻、1991年、163頁

【特許文献1】特開平5-183189号公報(第6頁、図1)

【特許文献 2】 特開平 5 - 1 9 8 8 4 1 号公報 (第 5 頁、図 1)

 $[0\ 0\ 0\ 4]$

【発明が解決しようとする課題】

しかし、p型のIII族窒化物系化合物半導体の抵抗率は前述のGaP系やGaAs系の化合物半導体に比較して依然として1桁程度高く、p型不純物の活性化は充分達成されたとは言えない。一方、特開平8-97471号公報の図12に見られるように、III族窒化物系化合物半導体の場合、p型不純物であるMgの添加量を増加させた場合、ある添加量まではホールキャリア濃度に増加傾向、即ち、抵抗率に減少傾向が見られるものの、ある添加量を越えるとホールキャリア濃度は減少傾向、即ち、抵抗率に増加傾向が見られるようになる。このホールキ

ャリア濃度飽和現象は、p型不純物であるMgの活性化を妨げている原因が原料ガスに含まれる水素とMgとの結合にあることのみでは説明することができない。本発明者はこの原因が、p型不純物であるMgがIII族窒化物系化合物半導体の結晶成長過程で、例えば、III族元素であるGa(ガリウム)と置き換わるMgの他にIII族窒化物系化合物半導体の結晶間隙に保持されるMgが存在し、この結晶間隙に保持されるMgがGaの位置に置き換わるMgとコンペンセイトすること(自己補償効果)にあると考えた。

[0005]

従って、本発明の目的は、結晶間隙に保持されるp型不純物を効率良く結晶内から脱離させ、前述のGaP系やGaAs系化合物半導体と同等な低抵抗のp型のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決する手段】

本発明の低抵抗なp型のIII族窒化物系化合物半導体の製造方法は、請求項1によれば、p型不純物を添加した第1のIII族窒化物系化合物半導層の形成工程と、不純物無添加の、若しくはn型不純物を添加した若しくはn型不純物及びp型不純物を添加した第2のIII族窒化物系化合物半導層の形成工程を有し、第2のIII族窒化物系化合物半導層の形成工程に重ねて低抵抗化処理工程を有することである。なお、n型不純物若しくはn型不純物及びp型不純物を添加するのは、n型不純物を添加する場合は、第1のIII族窒化物系化合物半導体層に添加されているアクセプタとして機能するp型不純物とは反対の性質を有するドナーとして機能するn型不純物を添加することにより、第1のIII族窒化物系化合物半導体の結晶間隙に存在するp型不純物が第2のIII族窒化物系化合物半導体層中に取り込まれる、即ち、溶解度を増大させるためである。n型不純物及びp型不純物を添加する場合は、上記のn型不純物添加の効果に加え、第1のIII族窒化物系化合物半導体層中への拡散を促進させるためである。

[0007]

また、請求項2によれば、請求項1の発明に加え、低抵抗化処理工程の後又は低抵抗化処理工程に重ねて第2のIII族窒化物系化合物半導体層を除去する工程を有することである。第2のIII族窒化物系化合物半導体層を除去することにより、低抵抗化処理された第1のIII族窒化物系化合物半導体層上に電極を形成することが可能となるからである。

[0008]

また、請求項3によれば、第2のIII族窒化物系化合物半導体層の膜厚は1 nm以上100 nm以下である。1 nmより薄いと第1のIII族窒化物系化合物半導体内の結晶間隙に存在するp型不純物を取り込むことが充分できず、また、100 nmより厚いと第2のIII族窒化物系化合物半導体自体は第1のIII族窒化物系化合物半導体よりも抵抗率が高い(即ち、ホールキャリア濃度が低い)ため、デバイスにした場合に駆動電圧が上昇するという不具合や金属とのオーミック接触を考慮する場合は、オーミック接合が得られないという不具合をも生ずるからである。

[0009]

更に請求項4によれば、第2のIII族窒化物系化合物半導体層のp型不純物の添加量は、前記第1のIII族窒化物系化合物半導層のp型不純物の添加量よりも少ないことである。不純物濃度差により、第1のIII族窒化物系化合物半導層から第2のIII族窒化物系化合物半導層へのp型不純物の移動(拡散)を可能とするためである。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

【発明の作用及び効果】

上記のように、p型不純物を添加した第1のIII族窒化物系化合物半導体層の 形成工程と、不純物無添加の、若しくはn型不純物を添加した若しくはn型不純 物及びp型不純物を添加した第2のIII族窒化物系化合物半導体層の形成工程を 有することにより、第1のIII族窒化物系化合物半導体層と第2のIII族窒化物系 化合物半導体層との間のp型不純物の濃度に差をつけ、p型不純物の濃度の高い 第1のIII族窒化物系化合物半導体層からp型不純物の濃度の低い第2のIII族窒 化物系化合物半導体層へp型不純物が移動する拡散現象を利用して第1のIII族 窒化物系化合物半導体層の結晶間隙に存在するp型不純物を第2のIII族窒化物系化合物半導体層に移動させることにより第1のIII族窒化物系化合物半導体層から脱離させ、更に第2のIII族窒化物系化合物半導体層の形成工程の後又は第2のIII族窒化物系化合物半導体層の形成工程に重ねて行う低抵抗化処理によって第1のIII族窒化物系化合物半導体層のp型不純物の活性化率を向上させることができるのである。

[0011]

【発明の実施の形態】

(III族窒化物系化合物半導体)

(p型不純物)

p型不純物とは、II族元素であるMg、Zn(亜鉛)、Be(ベリリウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)をいう。
(n型不純物)

n型不純物とは、Iv族元素であるSi(シリコン)、Ge(ゲルマニウム)、C(炭素)及びvI族元素であるSe(セレン)、Te(テルル)をいう。 (低抵抗化処理)

低抵抗化処理は熱処理によって行われる。熱処理の方法としては、既存の電子線照射、レーザ照射による加熱処理やオーブンのような炉内で加熱することにより行うことが出来る。なお、熱処理を行う場合の雰囲気は真空中、N2、He、Ar等の不活性ガス若しくは酸素を含む雰囲気中で行い、水素を含まない雰囲気で行うことが好ましい。水素が含まれていると、p型不純物と結合していた水素がIII族窒化物系化合物半導体結晶内から脱離するのを阻害するからである。ま

た、熱処理温度は350℃以上に維持することが好ましい。p型不純物と水素との結合を切るためのエネルギーが必要だからである。

以下、実施例を用いて本発明の構成をより詳細に説明する。

 $[0\ 0\ 1\ 2]$

【実施例】

[実施例1] 本実施例は、第2のIII族窒化物系化合物半導体層に不純物を添加しない場合である。図1は本実施例の構成を模式的に示した図である。各層のスペックは次の通りである。

層 : 組成(不純物)

第2のIII族窒化物系化合物半導体層14:G a 0. 85 I n 0. 15 N

第1のIII族窒化物系化合物半導体層13:GaN (Mg)

バッファ層12

: A 1 N

基板 1 1

: サファイア

まず良く洗浄したサファイア基板をMOVPE装置(以下「反応装置」という。)内のサセプタに載置した。反応装置内を真空排気した後に、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間、サファイア基板の表面をエッチングし清浄化した。その後、基板温度を400℃まで降温し、A1源としてTMA(トリメチルアルミニウム)ガス、N源としてアンモニアガス、キャリアガスとして水素ガスを流しながら、A1Nバッファ層を30nmの膜厚で成長させた。

[0013]

次にTMAガスのみを止め、温度を1000Cまで上昇させた後、Ga源としてTMG(トリメチルガリウム)ガス、p型不純物であるMg源として Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)ガスを流しながら20分間成長させて、第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層を200 nmの膜厚で成長させた。なお、Mgの添加量は 1×10^{19} / cm^3 と 2×10^{21} / cm^3 02水準を設定した。

[0014]

次にTMG ガス、 Cp_2Mg ガス及び水素ガスを止め、キャリアガスとして窒素ガスを流し、温度を800 でまで降温させた後、In 源としてのTMI (トリ

[0015]

次にTMGガス、TMIガス、アンモニアガスを止め、温度を800 $\mathbb C$ で、10 分間維持した後、室温まで冷却し、以上を成長させたウエハを反応装置から取りだし、電子線照射装置に入れ、加速電圧 5 kV、試料電流 10 μ Aの条件とすることで第1 のIII族窒化物系化合物半導体層であるMg を添加したGaN層及び第2 のIII族窒化物系化合物半導体層であるGa0. 85 In0. 15 N層の温度を約600 $\mathbb C$ にして電子線照射を行った。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

電子線照射して得られた第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層のホール測定を行った結果、Mgの添加量が $1\times10^{19}/cm^3$ の時は抵抗率 $0.8\Omega\cdot cm$ 、ホールキャリア濃度 $5\times10^{17}/cm^3$ であり、 $2\times10^{21}/cm^3$ の時は抵抗率 $0.2\Omega\cdot cm$ 、ホールキャリア濃度 $1\times10^{18}/cm^3$ であった。これは、従来に比べて極めて優れた特性を示しており、Mg添加量の増加とともにホールキャリア濃度の増加、即ち、低抵抗化が可能となった。また、特開平8-97471号公報の図12に見られるホールキャリア濃度の飽和現象も解消したことを示している。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

[0018]

実施例1と同様に電子線照射を行い得られた第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層のホール測定を行った結果は実施例1とほぼ

同様であり、従来に比べて極めて優れた特性を示した。

[0019]

[実施例3] 本実施例は、第2のIII族窒化物系化合物半導体層にn型不純物とp型不純物を添加した場合である。実施例1において、第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層を成長させた後の第2のIII族窒化物系化合物半導体層であるGaO.85InO.15N層を成長させる際に、TMIガス、TMGガス、アンモニアガス、窒素ガスにSiH4(シラン)ガスとDEZ(ジエチル亜鉛)ガスを同時に流してn型不純物としてSi、p型不純物としてn0、n1、n2、n2、n3 を同時に添加した。

[0020]

実施例1と同様に電子線照射を行い得られた第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層のホール測定を行った結果は実施例1とほぼ同様であり、従来に比べて極めて優れたp型特性を示した。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

[実施例4] 本実施例は、第2のIII族窒化物系化合物半導体層を除去する場合である。実施例1乃至実施例3に示したように、第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層の上に不純物無添加の、若しくはSi添加、若しくはSi及びZn添加の第2のIII族窒化物系化合物半導体層であるInの.15Ga0.85N層を成長させた。次に、窒素ガス以外のガスを止め、温度を1000℃に上昇させ、10分間維持した。この場合においては、第2のIII族窒化物系化合物半導体層であるGa0.85In0.15N層が熱分解すると共に、反応装置内において、第1のIII族窒化物系化合物半導体層の低抵抗化のための熱処理が同時に行われた。

[0022]

このようにして得られた第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaN層のホール測定を行った結果は実施例1とほぼ同様であり、従来に比べて極めて優れたp型特性を示した。

[0023]

[実施例 5] 本実施例は、本発明を用いた発光ダイオードの場合である。まず良

く洗浄したサファイア基板を反応装置内のサセプタに載置した。反応装置内を真空排気した後に、水素ガスを流しながら基板を1050°Cで、20分間、サファイア基板の表面をエッチングし清浄化した。その後、基板温度を400°Cまで降温し、A1源としてTMA(トリメチルアルミニウム)ガス、N源としてアンモニアガス、キャリアガスとして水素ガスを流しながら、A1Nバッファ層を30nmの膜厚で成長させた。

[0024]

次にTMAガスを止め、温度を1000 Cまで上昇させた後、Ga 源としてTMGガス、 SiH_4 ガスを流しながら成長させて、Si を添加したGa N層を4 μ mの膜厚で成長させた。

[0025]

次にTMGガス、TMIガス、アンモニアガスを用いてGaN & Gao.80 In 0.20 Nの積層構造からなる量子井戸構造の発光する層を含む層を成長させた。

[0026]

次にTMA、TMGガス、Cp₂Mgガス、アンモニアガスを用い、温度1000℃で第1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したAl_{0.1}5Ga₀85Nを成長させた。

[0027]

次にキャリアガスとして窒素ガスを流し、温度を800 Cまで降温させた後、 TMIガス、TMGガス、アンモニアガスを流しながら5 分間成長させて、第2 のIII族窒化物系化合物半導体層である $Ga_{0.85}$ In 0.15 N層を10 nmの膜厚で成長させた。

[0028]

次に温度を1000 Cに上昇させた。この昇温により第2 のIII族窒化物系化合物半導体層である $Ga_{0.85}$ I $n_{0.15}$ N層は熱分解し、消滅した。また、この昇温により第1 のIII族窒化物系化合物半導体層であるMg ドープしたA $1_{0.15}$ $Ga_{0.85}$ Nの熱処理が行われ、A $1_{0.15}$ $Ga_{0.85}$ N層の低抵抗化が行われた。

[0029]

次にキャリアガスとして水素ガスを流し、TMGガス、 Cp_2Mg ガス、アンモニアガスを用い、温度 1000で第 1のIII族窒化物系化合物半導体層であるMgを添加したGaNを成長させた。

[0030]

次にキャリアガスとして窒素ガスを流し、温度を800 Cまで降温させた後、 TMIガス、TMGガス、アンモニアガスを流しながら5 分間成長させて、第2 のIII族窒化物系化合物半導体層である $Ga_{0.85}$ In 0.15 N層を10 nmの膜厚で成長させた。

[0031]

次にTMGガス、TMIガス、アンモニアガスを止め、温度を800℃で、10分間維持した後、室温まで冷却し、以上を成長させたウエハを反応装置から取りだし、電子線照射装置に入れ、加速電圧 $5\,k\,V$ 、試料電流 $10\,\mu\,A$ の条件にて第 $10\,III$ 族窒化物系化合物半導体層である $M\,g\,F$ ープした $G\,a\,N$ 層及び第 $2\,0I$ II族窒化物系化合物半導体層である $G\,a\,0$. $8\,5\,I\,n\,0$. $1\,5\,N$ 層の温度を約 $6\,0\,0\,C$ にして電子線照射を行った。

[0032]

[0033]

上記実施例では基板にはサファイア(Al_2O_3)を用いたが、これに限定されることはなく、スピネル($MgAl_2O_4$)、シリコン(Si)、炭化珪素(SiC)、酸化亜鉛(ZnO)、燐化ガリウム(GaP)、砒化ガリウム(Ga As)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化マンガン(MnO_2)、YSZ(安

定化ジルコニアイットリア)、 Z r B 2 (ジルコニウムジボライド)等からなる 基板を用いることができる。勿論、III族窒化物系化合物半導体単結晶等を用いることができることはいうまでもない。また、又、バッファ層はA l Nを用いたが、A l N以外のG a N、I nN、A l G a N、G a I n N及びA l G a I n N 等のIII族窒化物系化合物半導体でもよく、窒化チタン(T i N x)等の金属窒化物でもよい。なお、III族窒化物系化合物半導体を基板として用いた場合は、当該バッファ層を省略することができる。更にバッファ層はMOVPE法で形成されるがこれに限定されることはなく、材料としてはG a N、I nN、A l G a N、G a I n N及びA l G a I n N等を用いることができ、製法としては分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(H V P E 法)、スパッタ法、イオンプレーティング法、電子シャワー法等を用いることができる。さらに基板とバッファ層は半導体デバイス形成後に、必要に応じて、除去することもできる

[0034]

また、Siを添加した層、第1のIII族窒化物系化合物半導体層、第2のIII族窒化物系化合物半導体層はGaN、AlGaN、GaInN層を用いたが、その他のAlNやAlGaInNなどの他の化合物を用いることができる。なお、第2のIII族窒化物系化合物半導体層はInを含む化合物であることが望ましい。なぜならば、Inを含むIII族窒化物系化合物半導体は、InNの結合が弱いため、Inは容易に第1のIII族窒化物系化合物半導体層に拡散しやすい。そのため、第1のIII族窒化物系化合物半導体層に拡散しやすい。そのため、第1のIII族窒化物系化合物半導体層のp型不純物が、第2のIII族窒化物系化合物半導体層により拡散しやすくなり、その結果、拡散した第2のIII族窒化物系化合物半導体層のp型不純物が、第1のIII族窒化物系化合物半導体層内におけるInの位置に収まり、アクセプタとして機能するからである。

[0035]

Siを添加した層、p型不純物を添加した層は単層に限られず、不純物濃度やバンドギャップエネルギーの異なる複数の層で構成することも可能である。また、超格子構造を採ることもできる。

発光する層を含む層は量子井戸構造を例としたが、発光ダイオードの構造とし

てはシングルヘテロ型、ダブルヘテロ型及びホモ接合型のものなどでもよい。

[0036]

更に、第2のIII族窒化物系化合物半導体層を除去する工程は、昇温による熱分解により行ったが、エッチングや研磨によっても可能である。エッチングはプラズマ等を用いるドライエッチング法や酸やアルカリ溶液を用いるウエットエッチング法が適用できる。なお、実施例4におけるMgを添加した第1のIII族窒化物系化合物半導体であるAlo.15Gao.85N層上の第2のIII族窒化物系化合物半導体であるGao.85Ino.15N層をエッチングや研磨で除去する場合は、第2のIII族窒化物系化合物半導体であるGao.85Ino.15N層形成後に室温まで降温し、反応装置からウエハを取出して、エッチング装置や研磨装置により処理した後に、再度、反応装置にウエハを載置して昇温の後、第1のIII族窒化物系化合物半導体であるMgを添加したGaN層の結晶成長を行う。

[0037]

実施例ではデバイスとしては発光ダイオードを例に説明したが、この発明は前述のようにIII族窒化物系化合物半導体を用いた各種半導体デバイスに適用される。ここにデバイスには、発光ダイオード、受光ダイオード、レーザダイオード、太陽電池等の光デバイスの他、整流器、サイリスタ及びトランジスタ等のバイポーラデバイス、FET等のユニポーラデバイス並びにマイクロウェーブデバイスなどの電子デバイスが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

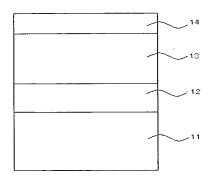
図1は本発明の実施例1の構成を模式的に示した図である。

【符号の説明】

- 11 基板
- 12 バッファ層
- 13 第1のIII族窒化物系化合物半導体層
- 14 第2のIII族窒化物系化合物半導体層

図面

【図1】



要約書

【要約】

【課題】 p型III族窒化物系化合物半導体層の抵抗率を低減する。

【解決手段】 p型不純物を添加した第1のIII族窒化物系化合物半導層の上に、不純物無添加の、若しくはn型不純物を添加した若しくはn型不純物及びp型不純物を添加した第2のIII族窒化物系化合物半導層を形成し、第2のIII族窒化物系化合物半導層を形成中又は形成後に加熱処理により低抵抗化処理を行う。

【選択図】 図1

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-272554

受付番号

5 0 2 0 1 4 0 0 2 5 7

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0 0 9 4

作成日

平成14年 9月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 9月19日

特願2002-272554

出願人履歴情報

識別番号

[000241463]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

氏 名

豊田合成株式会社